

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-126726

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-301867

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 25.10.1999

(72)Inventor : ONOMI TAKEHIKO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic secondary cell which has high inflammability, can generate a high voltage and has a good charge discharge performance.

SOLUTION: A nonaqueous electrolytic secondary cell comprises a negative electrode using a core of a carbon particle and a carbon-carbon composite material, formed by coating a surface of the core with a carbon layer as a negative active material and a positive electrode containing a positive active material and a nonaqueous electrolyte comprising a nonaqueous solvent containing a phosphate ester compound and an electrolyte. It is preferably that the volume average particle diameter of the core comprising a carbon particle be 100  $\mu\text{m}$  or smaller, the specific surface area of the complex material be 5  $\text{cm}^2/\text{g}$  or smaller. Trimethyl phosphate, triethyl phosphate and the like can be used as the phosphate ester compound. This cell is suitable as a lithium ion secondary cell.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-126726  
(P2001-126726A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-301867  
(22) 出願日 平成11年10月25日 (1999. 10. 25)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 尾身 毅彦  
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内  
(74) 代理人 100075524  
弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 難燃性が高く、高電圧を発生でき、かつ充放電性能に優れた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 負極活物質として炭素粒子からなる核とその表面を炭素層で被覆してなる炭素-炭素複合材を用いた負極、正極活物質を含む正極、リン酸エステル化合物を含む非水溶媒と電解質とよりなる非水電解液とから構成された非水電解液二次電池に関する。ここで、炭素粒子からなる核の体積平均粒子径が100 μm以下であって、複合材の比表面積が5 m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。また、リン酸エステル化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等を使用することができる。この電池は、リチウムイオン二次電池として好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素粒子からなる核とその表面を炭素層で被覆してなる炭素-炭素複合材を負極活物質として用いた負極、正極活物質を含む正極、リン酸エステル化合物を含む非水溶媒と電解質とよりなる非水電解液とを有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記の炭素粒子からなる核の平均粒子径（体積平均粒子径）が100μm以下であって、該炭素-炭素複合材の比表面積が5m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記の炭素層が、化学蒸着処理法で形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。

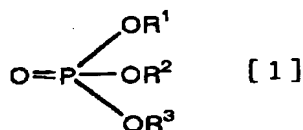
【請求項4】 前記の炭素粒子として、天然黒鉛の粉砕物を用いたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記の炭素粒子として、膨張黒鉛の粉砕物を用いたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

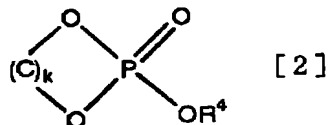
【請求項6】 前記の炭素粒子として、芳香族スルホン酸またはその塩のメチレン型結合による縮合物を焼成してなる難黒鉛化性炭素を用いたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記リン酸エステル化合物が、下記一般式[1]～[3]で表されるリン酸エステルであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

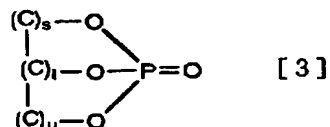
【化1】



【化2】



【化3】



（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示し、-(C)-は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、k、s、t、uは炭素数を示し、kは2～8の整数であり、s、t、uは互いに同一であって

も異なってもよい0～12の整数であり、s、t、uの内、少なくとも1つは1以上の整数である。）

【請求項8】 前記のリン酸エステル化合物が、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジエチルホスフェート、メチルトリメチレンホスフェート、トリメチロールエタンホスフェートからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 前記リン酸エステル化合物が、トリメチルホスフェート、またはトリエチルホスフェートであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 前記の電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 前記の正極活物質が、リチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料、およびこれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 前記の非水電解液二次電池が、リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項10または11に記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、非水電解液を用いた二次電池に関する。更に詳しくは難燃性が高く、高電圧を発生でき、かつ電池の充放電特性に優れた非水電解液を含むリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 非水電解液二次電池は、リチウム電池など非水電解液を用いたエネルギー貯蔵デバイスとして使用され、これらのデバイスは高電圧かつ高エネルギー密度を有し、信頼性が高いことから、広く民生用電子機器の電源などに用いられている。

【0003】 非水電解液は、非水溶媒と電解質とから構成され、非水溶媒としては、一般に高誘電率の有機溶媒であるプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、あるいは低粘度の有機溶媒であるジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなどが用いられている。また電解質としてはLiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiASF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSiF<sub>6</sub>などが用いられている。

【0004】 最近この二次電池の分野で、よりエネルギー密度の高い電池へのニーズが強いことから、高電圧電池についての研究が進められている。例えば、電池の正極にLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のリチ

ウムと遷移金属の複合酸化物を使用し、負極に炭素材料を使用した、ロッキングチェア型と呼ばれる二次電池がある。この電池は4V以上の電池電圧を発生することができ、しかも金属リチウムの析出がないため、過充電、外部ショート、釘刺し、押しつぶし等の実験によって優れた結果が得られており、民生用として流通している。

【0005】しかしながら、今後一層の高エネルギー密度化、また、大型化が期待されており、その実現のためには、安全性の観点から可燃性の非水電解液に自己消火性を付与することが求められている。その一方法として、特開平4-184870号公報には、自己消火性のある化合物として知られているリン酸エステル類を電解液に添加することが提案されている。

【0006】ところが、リン酸トリエチルなどの一般的なリン酸エステル類を電解液に添加すると、難燃性は向上するが、リン酸エステルの種類や添加量によっては、電池の充放電効率、電池のエネルギー密度、電池寿命が低下する現象がみられる。そこで、特開平7-114940号公報では、リン酸エステルの添加量を限定することなどが提案されている。

【0007】これら電解液への対策により、電池の難燃性、充放電効率、エネルギー密度、あるいは電池寿命などの向上が図られてきたが、現在ではより高性能の非水電解液二次電池が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の要請に応えるために、難燃性が高く、高電圧を発生でき、かつ電池充放電性能に優れた非水電解液二次電池の提供を目的とする。

【0009】

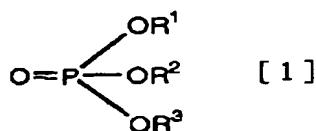
【課題を解決するための手段】本発明は、炭素粒子からなる核とその表面を炭素層で被覆してなる炭素-炭素複合材を負極活物質として用いた負極、正極活物質を含む正極、リン酸エステル化合物を含む非水溶媒と電解質とよりなる非水電解液とを有する非水電解液二次電池を提供する。

【0010】前記リン酸エステル化合物が下記一般式

[1]～[3]で表されるリン酸エステルである非水電解液二次電池は、本発明の好ましい態様である。

【0011】

【化4】

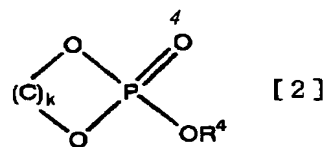


【0012】

【化5】

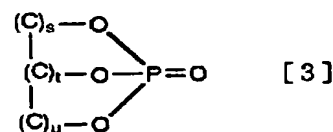
(3)

特開2001-126726



【0013】

【化6】



【0014】(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示し、 $-(\text{C})-$ は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、 $k, s, t, u$ は炭素数を示し、 $k$ は2～8の整数であり、 $s, t, u$ は互いに同一であっても異なってもよい0～12の整数であり、 $s, t, u$ の内、少なくとも1つは1以上の整数である。)

20

【0015】前記電解質がリチウム塩である非水電解液二次電池も本発明の好ましい態様である。

【0016】また、前記正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料、およびこれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む正極を有する非水電解液二次電池もまた本発明の好ましい態様である。

【0017】また本発明は、前記非水溶媒に、さらに環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの少なくとも1種を含む非水電解液二次電池を提供する。

30

【0018】

【発明の具体的説明】次に本発明に係る非水電解液二次電池について具体的に説明する。

負極活物質

本発明に係る負極は、炭素粒子からなる核と、その表面を炭素層で被覆してなる炭素-炭素複合材とを負極活物質として用いている。その炭素粒子の核は、その平均粒子径(体積平均粒子径)が $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下であって、また炭素-炭素複合材の比表面積が、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが望ましい。さらに、炭素-炭素複合材の平衡吸着水分量が0.3重量%以下であることが望ましい。

40

【0019】核となる炭素粒子としては、天然黒鉛の粉砕物、膨張黒鉛の粉砕物、芳香族スルホン酸またはその塩のメチレン型結合による縮合物を焼成してなる難黒鉛化性炭素等を用いることができる。

【0020】このような複合材は、例えば、特開平10-012241号公報あるいは特開平9-326254号公報の記載を参照して製造することができる。本発明における炭素粒子の表面被覆方法としては、例えば、炭

50

素粒子を加熱しながらそこに有機物の蒸気を導入し、炭素粒子表面へ熱分解した有機物蒸気を炭化沈積させる、いわゆる化学蒸着処理法を用いることが好ましい。その際の化学蒸着処理温度は、700～1300℃とすることが好ましく、また被覆炭素層の厚さは、0.1～2 μmとすることが望ましい。

【0021】化学蒸着処理のための熱分解炭素源として用いられる有機物の例として、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン、あるいはこれらの混合物、またタール蒸留工程で得られるガスや軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油、さらにアセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等を挙げることができる。

【0022】これらの負極活物質を負極として用いることにより、非水電解液用の溶媒としてリン酸エステル化合物を含む非水溶媒を用いる際に生じることのある電池の充放電効率および負荷特性の低下を改善し、難燃性が高く、高電圧を発生でき、かつ電池充放電性能、負荷特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

#### 【0023】非水電解液

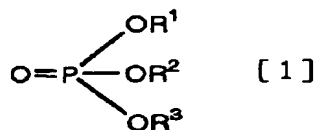
本発明に係る非水電解液は、リン酸エステル化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなっており、各々について次に詳述する。

#### 【0024】リン酸エステル化合物

本発明で用いられるリン酸エステル化合物として、下記一般式〔1〕～〔3〕で表されるリン酸エステルが好ましく使用される。

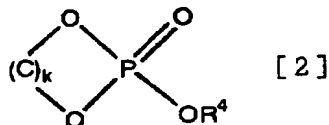
#### 【0025】

##### 〔化7〕



#### 【0026】

##### 〔化8〕



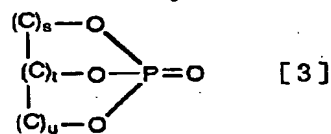
#### 【0027】

##### 〔化9〕

(4)

特開2001-126726

6

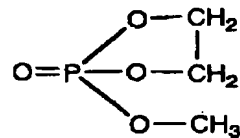


【0028】(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示し、—(C)—は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、k、s、t、uは炭素数を示し、kは2～8の整数であり、s、t、uは互いに同一であっても異なってもよい0～12の整数であり、s、t、uの内、少なくとも1つは1以上の整数である。)

【0029】式〔1〕で表されるリン酸エステルとして、具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジエチルホスフェートなどが挙げられる。

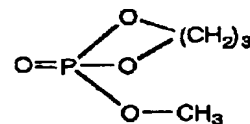
【0030】式〔2〕で表されるリン酸エステルとして、具体的には、メチルエチレンホスフェート、

##### 〔化10〕



【0031】メチルトリメチレンホスフェート、

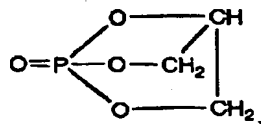
##### 〔化11〕



などが挙げられる。

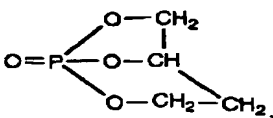
【0032】式〔3〕で表されるリン酸エステルとして、具体的には、

##### 〔化12〕



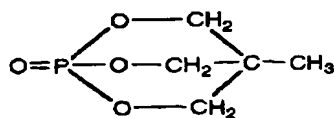
【0033】

##### 〔化13〕



【0034】トリメチロールエタンホスフェート、

【化14】



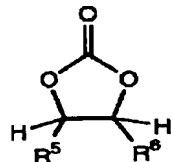
などが挙げられる。

【0035】これらの内、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートが難燃性付与の点で効果が大きい。ため好ましく、とくにトリメチルホスフェートが好ましい。

【0036】他の非水溶媒

本発明においては、リン酸エステル化合物のみを非水溶媒として用いてもよく、またリン酸エステル化合物に他の溶媒を加えてもよい。リン酸エステル化合物からなる非水溶媒に添加する他の溶媒としては、誘電率の高い有機溶媒が通常使用される。その中でも環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル等の炭酸エステルの使用が好ましく、炭酸エステルを使用することにより、電池の充放電効率および負荷特性を改善することができる。好適な環状炭酸エステルは、次の一般式〔4〕で表される化合物が選ばれる。

【化15】



〔4〕

【0037】ここで、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基を例示することができる。

【0038】このような式〔4〕で表される環状炭酸エステルの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。これら環状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。特に、誘電率が高く、粘度及び凝固点の低いエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、あるいはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒が好ましく使用される。これらの環状炭酸エステルが含まれていると、低温における電解質の溶解度を高めることが可能であり、電解質の輸送が容易となり、さらに電解液の電気伝導度を向上させることができる。

【0039】一方、好適な鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メ

チルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0040】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。鎖状炭酸エステル、特にジメチルカーボネートは、電解液の自己消火性を高める作用があるので、好適に使用できる。

【0041】環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルを使用する時には、非水溶媒中の、一般式

〔4〕で表される環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合割合は、重量比で表して、環状炭酸エステル：鎖状炭酸エステルが、0：100～100：0、好ましくは5：95～95：5、特に好ましくは20：80～85：15である。このような量比で非水溶媒中に環状炭酸エステルが含まれていると、非水電解液の電気伝導度を高めることが可能であり、また鎖状炭酸エステルが含まれていると、自己消火性に優れた非水電解液を得ることができる。

【0042】炭酸エステル以外に使用可能な他の溶媒としては、次に示す化合物を挙げることができる。

- 1) 蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル類、
- 2) ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、
- 3) テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、
- 4) ジメチルホルムアミドなどのアミド類、
- 5) メチル-N、N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート類、
- 6) γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類、
- 7) スルホランなどの環状スルホン類、
- 8) N-メチルオキサソリジノンなどの環状カーバメート、
- 9) N-メチルピロリドンなどの環状アミド、
- 10) N、N-ジメチルイミダゾリドンなどの環状ウレア等。

【0044】電解質

電解質の具体例としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSiF<sub>6</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>などのリチウム塩があげられる。また次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。LiOSO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>、LiN(SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>)、LiN(SO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>11</sup>)、LiN(SO<sub>2</sub>R<sup>12</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>)〔式中、R<sup>7</sup>～R<sup>14</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である〕。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

9  
【0045】これらのうち、特に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{R}^7$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^8)$  ( $\text{SO}_2\text{R}^9$ )、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{10})$  ( $\text{SO}_2\text{R}^{11}$ )、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{12})$  ( $\text{SO}_2\text{R}^{13}$ ) ( $\text{SO}_2\text{R}^{14}$ ) が好ましい。これらリチウム塩のうち、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  は、リン酸エステルとの相乗作用で難燃性がより一層高くなることから特に好ましい。

【0046】本発明に係る非水電解液では、リン酸エステル化合物を含む非水溶媒、および電解質とからなっており、好ましくはさらに前述した他の溶媒を加えてもよい。これらの各成分は次に説明する量割合で配合される。

【0047】リン酸エステル化合物は、非水溶媒全量に対し通常0.1～100重量%、好ましくは0.1～99.9重量%、より好ましくは1～90重量%、最も好ましくは3～60重量%の割合で使用される。このような量割合で非水溶媒中にリン酸エステル化合物が含まれていると、非水電解液に難燃性を付与することができる。残部は環状炭酸エステルや鎖状炭酸エステル等の他の溶媒をさらに混合して使用することができる。

【0048】さらに、電解質は、リン酸エステル化合物、他の非水溶媒、および電解質の合計体積を基準として、通常、0.1～3モル/リットル、好ましくは0.5～2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。なお、本発明の目的を損なわない範囲内で、他の添加物を配合することができる。

#### 【0049】二次電池

本発明に係る二次電池、例えばリチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。負極を構成する負極活物質としては、前述したように、炭素粒子からなる核とその表面を炭素層で被覆した炭素-炭素複合材を用いる。

【0050】正極を構成する正極活物質としては、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などの遷移金属硫化物または遷移金属酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、炭素材料等が挙げられる。これ等の中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。また、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。

【0051】セパレータは多孔性の膜であって、通常微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用される。特に、多

孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。

【0052】このような非水電解液を含む二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したもののが共通して使用できる。

【0053】例えば、円筒型二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布した負極と、正極集電体に正極活物質を塗布した正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0054】また、本発明に係る二次電池は、コイン型二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

#### 【0055】

【実施例】次に、実施例および比較例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0056】(実施例1)

<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、リン酸トリメチル(TMPA)の混合溶媒(重量比EC:DMC:TMPA=37.8:57.0:5.2)に電解質の $\text{LiPF}_6$ を溶解し、電解質濃度1.0mol/リットルの非水電解液を調製した。

【0057】<負極の作製>三井鉱山(株)製の黒鉛負極材料(商品名:GDA-MT-2-3)95重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)5重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、負極合剤スラリー(ペースト状)を調製した。なおこの負極材料は、天然黒鉛の粉碎物を核とし、その表面を化学蒸着処理法(CVD)によって熱分解炭素で被覆したものである。その性状を表1に示した。

#### 【0058】

#### 【表1】

物性	測定値	測定法
複合材の比表面積	2.5 (m <sup>2</sup> /g)	BET法 N <sub>2</sub> ガス吸着法
炭素粒子の粒度分布 **	D <sub>10</sub> : 7.8 (μm) D <sub>50</sub> : 20.5 D <sub>90</sub> : 41.9	レーザー光回折式 * 粒度分布測定
炭素粒子の体積平均粒 子径	23.6 (μm)	レーザー光回折式 * 平均径測定

\* 測定器: Leeds Northrup社製 MICROTRAC 93 20-X10C

\*\* D<sub>10</sub>は、小さい方の粒子から10%までが直径7.8 μmまでに含まれることを示す。D<sub>50</sub>およびD<sub>90</sub>についても同様である。

【0059】この負極合剤スラリーを厚さ20 μmの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させたのち、帯状の炭素負極を得た。乾燥後の負極合剤の厚さは25 μmであった。さらに、この帯状電極を直径15 mmの円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形して負極電極とした。

【0060】<正極の作製>本庄ケミカル(株)製のLiCoO<sub>2</sub>(製品名: HLC-21、平均粒径8 μm)微粒子91重量部と、導電材のグラファイト6重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製し、その後N-メチルピロリドンに分散させることにより、正極合剤スラリーを得た。

【0061】このスラリーを厚さ20 μmの帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形して、帯状正極を得た。乾燥後の正極合剤の厚さは40 μmであった。さらにこの帯状電極を直径15 mmの円盤状に打ち抜くことによって正極電極とした。

【0062】<電池の作製>このようにして得られた円盤状負極、円盤状正極、およびセパレータ(厚さ25 μm、直径19 mmの微多孔性ポリプロピレンフィルム)をステンレス製の2032サイズの電池缶に、負極、セパレータ、正極の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液を注入し、ステンレス製の板(厚さ2.4 mm、直径15.4 mm)を収納した。ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶(蓋)をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20 mm、高さ3.22 mmのコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0063】<放電容量の測定>このようにして作製した二次電池の充放電容量を測定した。なお、本実施例では、負極にLi<sup>+</sup>がドーブされる電流方向を充電、脱ドーブされる電流方向を放電とした。充電は、4.2 V、1 mA定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が50 μA以下になった時点で終了とした。放電は、1 mAの定電流で行い、電圧が2.7 Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を計算し、その結果を表1に示し

た。

$$\text{充放電効率(\%)} = \left[ \frac{\text{放電容量 (mAh/g)}}{\text{充電容量 (mAh/g)}} \right] \times 100$$

【0064】<非水電解液の自己消火性評価>前記非水電解液の入ったビーカー中に、15 mm、長さ30 cmの短冊状に切断した厚さ0.04 mmのセパレータ用マニラ紙を1分以上浸した。マニラ紙から滴り落ちる過剰の非水電解液をビーカー壁で拭き、マニラ紙を2.5 cm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。マニラ紙を固定したサンプル台を25 cm×25 cm×50 cmの金属製の箱に入れ、一端をライターで着火し、セパレータ紙の燃えた長さを測定し、燃焼長が1 cm未満の場合にそれは自己消火性があると評価し、その結果を表1に示した。

【0065】(実施例2) 実施例1において、混合溶媒として混合溶媒(重量比EC:DMC:TMPA=31.7:47.8:20.5)を使用した以外は実施例1と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示した。

【0065】(比較例1) 実施例1において、混合溶媒としてTMPAを含まない混合溶媒(重量比EC:DMC=40.1:59.9)を使用した以外は実施例1と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示した。

【0067】(比較例2) 実施例1において、負極活物質として(株)ペトカ製のメソフェーズピッチカーボンファイバー(MCF)(商品名: メンブロンミルド、d<sub>002</sub>=0.336 nm、密度2.21 g/cm<sup>3</sup>)を使用した以外は実施例1と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示した。

【0068】(比較例3) 実施例2において、負極活物質として(株)ペトカ製のメソフェーズピッチカーボンファイバー(MCF)(商品名: メンブロンミルド、d<sub>002</sub>=0.336 nm、密度2.21 g/cm<sup>3</sup>)を使用した以外は実施例2と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示した。

【0069】

【表2】



表2

	負極種類	EC 配合量 (重量部)	DMC 配合量 (重量部)	TNPA 配合量 (重量部)	電池の 充放電効率 [%]	電解液の 自己消火性
実施例1	GDA-MT-2-3	37.8	57.0	5.2	89.6	あり
実施例2	GDA-MT-2-3	31.7	47.8	20.5	45.7	あり
比較例1	GDA-MT-2-3	40.1	59.9	0.0	89.8	なし
比較例2	MCF	37.8	57.0	5.2	50.6	あり
比較例3	MCF	31.7	47.8	20.5	24.2	あり

【0070】

放電特性にも優れており、リチウムイオン二次電池とし

【発明の効果】本発明に係る非水電解液二次電池は、難燃性に優れており、高電圧を発生させることができ、充

10 て好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA10 BA00 BA01 BA04  
BB01 BB12 BC01 BC05 BD00  
BD02 BD05  
5H014 AA01 AA06 BB00 BB01 CC07  
EE01 EE08 HH00 HH06  
5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AL06  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
CJ01 CJ02 CJ24 CJ28 DJ12  
DJ16 EJ11 HJ02 HJ05 HJ07  
HJ12